

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **58-069281**
(43)Date of publication of application : **25.04.1983**

(51)Int.CI. **C09K 11/463**

C09K 11/475

(21)Application number : **56-167498** (71)Applicant : **FUJI PHOTO FILM CO LTD**
(22)Date of filing : **20.10.1981** (72)Inventor : **UMEMOTO CHIYUKI
NAKAMURA TAKASHI
TAKAHASHI KENJI**

(54) OXYHALIDE PHOSPHOR

(57)Abstract:

NEW MATERIAL: Compounds of the formula wherein MIII is at least one trivalent metal selected from Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb and Bi; X is Cl and/or Br; x is a number satisfying the condition of $0 < x < 0.1$.
USE: Ce-activated trivalent metal oxyhalide phosphors which is suitable for use in a radiation image conversion method utilizing stimulation emission and X-ray sensitized paper, and instantaneously emits blue light under the excitation of X-rays, electron beam, ultraviolet light, etc.

PREPARATION: A trivalent metal oxide of the formula MIII₂O₃ is thoroughly mixed with a starting material for a phosphor, consisting of NH₄Cl and/or NH₄Br and CeO₂. The mixture is pre-calcined in a weakly reducing atmosphere at 400W800°C for 1W6hr and then calcined at 800W1,300°C for 1W6hr.

© 1983 JAPAN TRADE SHOW CO., LTD.

⑯ 日本国特許庁 (JP) ⑯ 特許出願公開
 ⑰ 公開特許公報 (A) 昭58-69281

⑮ Int. Cl.³
 C 09 K 11/463
 11/475

識別記号 庁内整理番号
 6683-4H
 6683-4H

⑯ 公開 昭和58年(1983)4月25日
 発明の数 1
 審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑯ オキシハライド蛍光体

⑯ 特 願 昭56-167498
 ⑯ 出 願 昭56(1981)10月20日
 ⑯ 発明者 梅本千之
 南足柄市中沼210番地富士写真
 フィルム株式会社内
 ⑯ 発明者 中村隆

⑯ 発明者 高橋健治
 南足柄市中沼210番地富士写真
 フィルム株式会社内
 ⑯ 出願人 富士写真フィルム株式会社
 南足柄市中沼210番地

明細書

1. 発明の名称 オキシハライド蛍光体

2. 特許請求の範囲

組成式

$M^{\bullet} O X : x C e$

(但し M^{\bullet} は $P r$ 、 $N d$ 、 $P m$ 、 $S m$ 、 $E u$ 、
 $T b$ 、 $D y$ 、 $H o$ 、 $E r$ 、 $T m$ 、 $Y b$ および
 $B i$ からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の 3 倍金属
 であり、 X は Ca および $B r$ のうちのいずれか
 一方あるいは双方であり、 x
 は $0 < x < 0.1$ なる条件を満たす数である)
 で表わされるセリウム付含 3 倍金属オキシハライド
 蛍光体。詳細な説明

3. 発明の客体

本発明はオキシハライド蛍光体、さらに詳しく
 はセリウム付含 3 倍金属オキシハライド蛍光体に
 關する。

従来オキシハライド系蛍光体の 1 種として、そ
 の組成式が

$L^{\bullet} O X : x C e$

(但し L^{\bullet} は $L a$ 、 $G d$ 、 $L u$ および Y からな
 る群より選ばれる少なくとも 1 種の 3 倍金属
 であり、 X は Ca および $B r$ のうちのいずれか
 一方あるいは双方であり、 x
 は $0 < x < 0.1$ なる条件を満たす数である)

で表わされるセリウム付含 3 倍金属オキシハライ
 ド蛍光体が知られている。この蛍光体は X 線、電
 子線、紫外線等の励起下で青色発光(瞬時発光)
 を示し、特にその発光スペクトルがレギュラータ
 イプ X 線写真フィルムの分光感度に合致してい
 ところから X 線増感紙用蛍光体として有用なもの
 である。

また上記セリウム付含 3 倍金属オキシハライド
 蛍光体は輝尽性蛍光体(放射線を照射した後、可
 視光線および赤外線から選ばれる電磁波で励起す
 ると発光を示す蛍光体。ここで放射線とは X 線、
 α 線、 β 線、 γ 線、 高エネルギー中性子線、電子
 線、 真空紫外線、 紫外線等の電磁波あるいは粒子

線をいう。)であり、従つて輝尽性螢光体を利用する放射線像変換方法に用いることができる事が知られている。すなわち、被写体を透過した放射線を上記オキシハライド螢光体に吸収せしめ、しかる後この螢光体を450nm以上の長波長可視光および赤外線から過ばれる電磁波で励起して螢光体が蓄積している放射線エネルギーを螢光として放出せしめ、この螢光をフォトマルチプライヤー管などの光電変換装置で検出することによつて放射線像の画像化が可能である(特開昭58-121444号、同58-11038号、同58-116340号参照)。

上記セリウム付活3価金属オキシハライド螢光体の母体を構成する3価金属はL_u、G_d、L_uおよびYのうちの少なくとも1種である希土類金属であるが、母体を構成する3価金属がこの希土類金属以外の金属であるセリウム付活3価金属オキシハライド螢光体は従来全く知られていない。

本発明は母体を構成する3価金属が上記希土類金属以外の金属である新規なセリウム付活3価金

属オキシハライド螢光体を提供することを目的とする。また本発明の目的はX線増感紙および輝尽発光を利用する放射線像変換方法に用いるに適したセリウム付活3価金属オキシハライド螢光体を提供するにある。

本発明者等は上記目的を達成するためにセリウムによって活性化し得る3価金属オキシハライドの探索を行なつてきた。その結果、Ⅲ族ランタノイドであるPr、Nd、Pm、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、TmおよびYb、およびVb族金属であるBiからなる群より過ばれる少なくとも1種の3価金属のオキシハライド(但しハロゲンはClおよびBrのうちのいずれか一方あるいはその両方である)を母体とし、この母体をセリウムで付活した場合には、青色の瞬時および輝尽発光を示す螢光体が得られることを見出し本発明を完成するに至つた。

本発明のセリウム付活3価金属オキシハライド螢光体はその組成式が



(但しM^{III}はPr、Nd、Pm、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびBiからなる群より過ばれる少なくとも1種の3価金属であり、XはClおよびBrのうちのいずれか一方あるいはその両方であり、xは0 < x < 0.1なる条件を満たす数である)

で表わされるものである。この螢光体はX線、電子線、紫外線等の励起下で青色の瞬時発光を示す。またこの螢光体はX線等の放射線を照射した後450乃至900nm、好ましくは450~750nmの波長領域の電磁波で励起すると青色の輝尽発光を示す。

以下本発明を詳細に説明する。

上記組成式で表わされる本発明のセリウム付活3価金属オキシハライド螢光体は以下に述べる製造方法によつて製造される。

まず螢光体原料としては

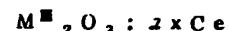
1) Pr₂O₃、Nd₂O₃、Pm₂O₃、

Sm₂O₃、Eu₂O₃、Tb₂O₃、
Dy₂O₃、Ho₂O₃、Er₂O₃、
Tm₂O₃、Yb₂O₃およびBi₂O₃
のうちの少なくとも1種、

2) NH₄ClおよびNH₄Brのうちのいずれか一方あるいはその両方、および

3) CeO₂

が用いられる。上記1)の酸化物および3)の酸化セリウムは化学量論的に組成式



(但しM^{III}はPr、Nd、Pm、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびBiからなる群より過ばれる少なくとも1種の3価金属であり、xは0 < x < 0.1なる条件を満たす数である)

で表わされる混合酸化物を得るために必要な量用いられる。また上記2)のハロゲン化アンモニウムは上記組成式のM^{III}₂O₃ / モルに対して約3モルの割合(化学量論的に必要な量の約1.5倍量)

で用いられる。

上記Ⅰ)、Ⅱ)およびⅢ)の蛍光体原料それを必要量秤取し、充分に混合する。次に得られた蛍光体原料混合物を石英ボード、アルミナルツボ、石英ルツボ等の耐熱性容器に充填して電気炉中で焼成を行なう。この焼成は前焼成と本焼成とからなる。すなわち、まず蛍光体原料混合物を400乃至800°Cの温度で1乃至6時間焼成する。この焼成によつて蛍光体原料混合物中のハロゲン化アンモニウムは分解しハロゲン化水素(HClあるいはHBrあるいはHClとHBr)とアンモニア(NH₃)とに気化し、ハロゲン化水素の一部が上記Ⅰ)の酸化物と反応して3価金属オキシハライド(M³⁺OX)が生成される。次に焼成温度を上げて本焼成を行なう。この本焼成は800乃至1300°Cの温度で1乃至6時間行なう。なお前焼成および本焼成いずれにおいても焼成雰囲気として少量の水素ガスを含む窒素ガス雰囲気、少量の一酸化炭素を含む炭酸ガス雰囲気等の弱還元性雰囲気を使用する。焼成後、得られ

は特にX線増感紙用蛍光体として、また輝尽発光を利用する放射線像変換方法に用いる蛍光体として有用である。

第1図は本発明の蛍光体の発光スペクトルを示すものであり、Nd_{0.8}Br_{0.2}:10⁻³Ce蛍光体のX線励起による発光スペクトルである。第1図から明らかのように、Nd_{0.8}Br_{0.2}:10⁻³Ce蛍光体はX線励起下において青色の発光を示し、そしてその発光スペクトルはレギュラータイプX線写真フィルムの分光感度に合致している。なお第1図はX線励起による発光スペクトルであるが、電子線、紫外線等の励起による発光スペクトルも第1図とほぼ同じである。また第1図はNd_{0.8}Br_{0.2}:10⁻³Ce蛍光体の発光スペクトルであるが、母体構成成分である3価金属(Nd)およびハロゲン(Br)のいずれかあるいはその両方の異なる本発明のその他の蛍光体の発光スペクトルも第1図とほぼ同じである。勿論本発明の蛍光体の発光スペクトルはセリウム付活量×値が変化しても発光ピークの位置は変化しない。

た焼成物をほぐし、筋分け等の蛍光体製造において一般に採用される各種操作によつて処理して本発明の蛍光体を得る。

以上述べた製造方法によつて製造される本発明のセリウム付活3価金属オキシハライド蛍光体はその組成式が



(但しM³⁺はPr、Nd、Pm、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびBiからなる群より選ばれる少なくとも1種の3価金属であり、XはClおよびBrのうちのいずれか一方あるいはその両方であり、xは0<x<0.1なる条件を満たす数である)で表わされるものである。この蛍光体はX線、電子線、紫外線等の励起下で青色の瞬時発光を示す。そしてその発光スペクトルはレギュラータイプX線写真フィルムの分光感度に合致しているし、またフォトマルチプライヤー管などの光電変換装置の分光感度にも合致しているので本発明の蛍光体

上述のように本発明の蛍光体はX線、電子線、紫外線等の励起下で青色の瞬時発光を示すが、また本発明の蛍光体はX線等の放射線を照射した後450乃至900nmの波長領域の電磁波で励起すると青色の輝尽発光を示す。従つて本発明の蛍光体は上記輝尽性蛍光体を利用する放射線像変換方法に用いられる輝尽性蛍光体として有用である。すなわち、被写体を透過した放射線を本発明の蛍光体に吸収せしめ、しかる後この蛍光体を450乃至900nmの波長領域の電磁波で励起して蛍光体が蓄積している放射線エネルギーを蓄光として放出せしめ、この蓄光を検出することによつて放射線像の画像化が可能である。

第2図は本発明のNd_{0.8}Br_{0.2}:10⁻³Ce蛍光体にX線を照射した後、該蛍光体を波長の異なる電磁波で励起した場合に該蛍光体から放射される蓄光の強度変化を示すもの(すなわち輝尽励起スペクトル)である。第2図から明らかのように、Nd_{0.8}Br_{0.2}:10⁻³Ce蛍光体はX線の照射を受けた後450乃至900nmの波長領域の電磁

波で励起されると輝尽発光を示す。なお輝尽によつて NdUBr : 10⁻³ Ce 融光体から放射される光の色は青であり、該融光体の輝尽発光スペクトルは第1図とはほぼ同じである。第2図は NdUBr : 10⁻³ Ce 融光体の輝尽励起スペクトルであるが、母体構成成分である3種金属 (Nd) およびハロゲン (Br) のいずれかあるいはその両方の異なる本発明のその他の融光体の輝尽励起スペクトルも第2図とはほぼ同じである。

本発明の融光体を輝尽発光を利用した放射線像変換方法に用いる場合を概略図を用いて具体的に説明する。第3図において11は放射線発生装置、12は被写体、13は本発明のセリウム付活3種金属オキシハライド融光体を含む輝尽性融光体層を有する放射線像変換パネル、14は該放射線像変換パネル中に蓄積された放射線像を發光として放射させるための励起源としての光源、15は該放射線像変換パネルより放射された融光を検出する光電変換装置、16は15で検出された光電変換信号を画像として再生する装置、17は再生

された画像を表示する装置、18は光源14からの反射光をカットし、放射線像変換パネル13より放射された光のみを透過させるためのフィルターである。19以降は13からの光情報を何らかの形で画像として再生できるものであればよく、上記に限定されるものではない。

第3図に示されるように、被写体12を放射線発生装置11と放射線像変換パネル13の間に配置し、放射線を照射すると、放射線は被写体12の各部の放射線透過率の変化に従つて透過し、その透過像 (すなわち放射線の強弱の像) が放射線像変換パネル13に入射する。この入射した透過像は放射線像変換パネル13の輝尽性融光体層に吸収され、これによつて該融光体層中に吸収した放射線量に比例した数の電子または正孔が発生し、これが輝尽性融光体のトラップレベルに蓄積される。すなわち放射線透過像の蓄積像 (一種の潜像) が形成される。次にこの潜像を光エネルギーで励起して顯在化する。すなわち、光源14から放射される励起光で放射線像変換パネル13の輝尽性

融光体層を走査してトラップレベルに蓄積された電子または正孔を追出し、蓄積像を發光として放射せしめた。先に述べたように、放射線像変換パネル13の輝尽性融光体層に用いられる3種のユーロピウム付活複合ハロゲン化物融光体の励起可能な波長範囲は450の乃至900nmであり、最適励起波長範囲は450乃至750nmであるので、励起光としては450乃至900nm、好ましくは450乃至750nmの波長を有する電磁波が用いられる。この範囲 (450~750nm) ならば輝尽性融光体層の温度を実質的に上昇させることなく励起できるので融光体および融光体層の温度変化による劣化が未然に防止できる。

上記励起光による励起によつて融光体層から放射される融光の強弱は蓄積された電子または正孔の数すなわち放射線像変換パネル13の融光体層に吸収された放射線エネルギーの強弱に比例しており、この光信号を例えば光電子増倍管等の光電変換装置15で電気信号に変換し、画像再生装置16によつて画像として再生し画像表示装置17

によつてこの画像を表示する。

上記本発明の放射線像変換方法において用いられる放射線像変換パネルは上記2種のユーロピウム付活複合ハロゲン化物融光体を適当な結合剤中に分散して含有する融光体層を有する。融光体層が自己支持性のものである場合には蓄積性融光体層自体が放射線像変換パネルとなり得るが、一般には融光体層は適当な支持体上に設けられて放射線像変換パネルが構成される。さらに通常は融光体層の片面 (支持体が設けられる面とは反対側の面) に該融光体層を物理的にあるいは化学的に保護するための保護膜が設けられる、また融光体層と支持体とをより密接に接觸させる目的で融光体層と支持体との間に下塗り層が設けられる場合もある。なお、上記のような構造を有する放射線像変換パネルは特開昭55-163300号に開示されているように着色剤によつて着色されていてもよい (融光体層が着色される場合には励起光入射側からその反対側に向つて着色度が次第に高くなるように着色されるのが好しい)。

また放射線像変換パネルの蛍光体層には本発明のセリウム付活3価金属オキシハライド蛍光体の他に、所望により公知の蓄積性蛍光体のうちで450~900nmの波長領域の電磁波で輝尽による発光を示す輝尽性蛍光体が併用されてもよい。

併用されるに好ましい公知の輝尽性蛍光体としては特開昭55-12144号に記されている希土類付活ランタンオキシハライド蛍光体、米国特許第4,236,078号、特開昭55-12143号、同55-12145号、同55-84389号、同56-23859号、同56-23866号、同56-74175号等に記されている希土類付活アルカリ土類金属フルオロハライド蛍光体などがある。

また放射線像変換パネルの蛍光体層中には特開昭55-146447号に記示されているように白色粉体が分散されてもよい。さらに、放射線像変換パネルは特開昭56-11393号あるいは特開昭56-12600号に記示されているように蛍光体層の励起光入射側とは反対の側に金

NH_4Br 146.98 (1.5モル) および CeO_2 0.1739 (10^{-3} モル) を秤取し、ボールミルを用いて充分に混合した。得られた混合物を石英ボードを充填して電気炉に入れ焼成を行なつた。この焼成はまず、容量多の水素ガスを含む窓ガス雰囲気中で 500 °C の温度で 2 時間行ない、その後温度を 1100 °C まで上げて同じ雰囲気中で 2 時間行なつた。焼成後、得られた焼成物をほぐし節にかけた。このようにして本発明の $\text{Nd}_2\text{O}_3 : 10^{-3}\text{Ce}$ 蛍光体を得た。この蛍光体は X 線、電子線、紫外線等の励起下でその発光スペクトルが第 1 図に示される青色の瞬時発光を示した。またこの蛍光体は X 線を照射した後 $\text{He}-\text{Ne}$ レーザー光 (633 nm) で励起すると青色の輝尽発光を示した。

Nd_2O_3 0.5 モルの代わりに Pr_2O_3 、 Pm_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Tb_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Er_2O_3 、 Tm_2O_3 、 Yb_2O_3 および Bi_2O_3 を Tb_2O_3 については 0.25 モル、その他の酸化物については

属反射層あるいは白色顔料反射層が設けられていてよい。このように着色剤あるいは白色粉末を使用することによって、また光反射層を設けることによって、鮮鋭度の高い画像を与える放射線像変換パネルを得ることができる。

本発明の放射線像変換方法において上記放射線像変換パネルの蛍光体層を励起する光エネルギーの光源としては、450 乃至 900 nm の波長領域にバンドスペクトル分布をもつた光を放射する光源の他に $\text{He}-\text{Ne}$ レーザー光 (633 nm)、YAG レーザー光 (1064 nm)、ルビーレーザー光 (694 nm)、アルゴンレーザー (488 nm) 等の単一波長の光を放射する光源が使用される。特にレーザー光を用いる場合には高い励起エネルギーを得ることができる。レーザー光の中でも特に $\text{He}-\text{Ne}$ レーザー光を用いるのがより好ましい。

次に実施例によつて本発明を説明する。

実施例

$\text{Nd}_2\text{O}_3 / 68.249$ (0.5モル)、

0.5モル使用すること以外は上記と同様にしてそれぞれ $\text{Pr}_2\text{O}_3 : 10^{-3}\text{Ce}$ 蛍光体、 $\text{Pm}_2\text{O}_3 : 10^{-3}\text{Ce}$ 蛍光体、 $\text{Sm}_2\text{O}_3 : 10^{-3}\text{Ce}$ 蛍光体、 $\text{Eu}_2\text{O}_3 : 10^{-3}\text{Ce}$ 蛍光体、 $\text{Tb}_2\text{O}_3 : 10^{-3}\text{Ce}$ 蛍光体、 $\text{Dy}_2\text{O}_3 : 10^{-3}\text{Ce}$ 蛍光体、 $\text{Ho}_2\text{O}_3 : 10^{-3}\text{Ce}$ 蛍光体、 $\text{Er}_2\text{O}_3 : 10^{-3}\text{Ce}$ 蛍光体、 $\text{Tm}_2\text{O}_3 : 10^{-3}\text{Ce}$ 蛍光体、 $\text{Yb}_2\text{O}_3 : 10^{-3}\text{Ce}$ 蛍光体および $\text{Bi}_2\text{O}_3 : 10^{-3}\text{Ce}$ 蛍光体を製造した。これら蛍光体はいずれも X 線、電子線、紫外線等の励起下でその発光スペクトルが第 1 図とはほぼ同じである青色の瞬時発光を示した。またこれら蛍光体はいずれも X 線を照射した後 $\text{He}-\text{Ne}$ レーザー光で励起すると青色の輝尽発光を示した。

4. 図面の簡単な説明

第 1 図は本発明のセリウム付活 3 価金属オキシハライド蛍光体の発光スペクトルを例示するものである。

第 2 図は本発明のセリウム付活 3 価金属オキシ

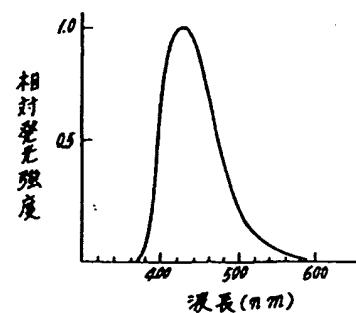
ハライド螢光体の輝点励起スペクトルを例示する
ものである。

第3図は本発明の螢光体の輝点発光を利用する
放射線像変換方法の概略説明図である。

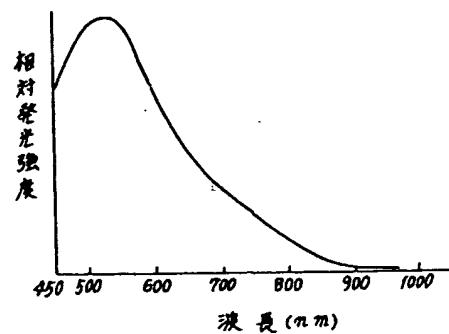
11…放射線発生装置、12…被写体、13…
放射線像変換パネル、14…光源、15…光電変
換装置、16…画像再生装置、17…画像表示裝
置、18…フィルター。

特許出願人 富士写真フィルム株式会社

第一図



第二図



第三図

